

505 448

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

01 SEP 2004

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. September 2003 (25.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/078664 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C14C 1/06, 1/08
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02504
- (22) Internationales Anmeldedatum:
12. März 2003 (12.03.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 11 670.9 15. März 2002 (15.03.2002) DE
102 14 776.0 3. April 2002 (03.04.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÜFFER, Stephan [DE/DE]; Bauernwiesenstr. 21, 67063 Ludwigshafen (DE). PABST, Gunther [DE/DE]; Gaussstr.12, 68165 Mannheim (DE). TAEGER, Tilman, Lüdecke [DE/DE]; Breslauer Str. 35, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). SCHROEDER, Stefan [DE/DE]; Untergasse 48, 67271 Neuleiningen (DE). LAMALLE, Philippe [DE/DE]; Wallstr.11, 67271 Lamsheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; ., 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF POLYELECTROLYTES IN THE PRODUCTION OF LEATHER

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYELEKTROLYTEN BEI DER LEDERHERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing semi-finished goods and intermediate stages in the production of leather using one or more organic polyelectrolytes. The inventive method comprises at least one of the following steps: (a) adding one or more polyelectrolytes and 0.07 wt. % lime, in relation to the salt weight, directly before or in the lime pit, (b) adding one or more polyelectrolytes prior to or during decalcification, (c) adding one or more polyelectrolytes prior to or during descaling, (d) adding one or more polyelectrolytes and a total of between 0 - 3 wt. % alkali or alkaline earth salt, in relation to the pelt weight, directly prior to or during the pickling process.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Halbfabrikaten und Zwischenstufen bei der Herstellung von Leder unter Verwendung von einem oder mehreren organischen Polyelektrolyten, umfassend mindestens einen der folgenden Schritte: (a) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und 0 bis 0,7 Gew.-% Kalk, bezogen auf das Salzgewicht, unmittelbar vor dem oder im Äscher, (b) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten vor oder während der Entkalkung, (c) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten vor oder während der Beize, (d) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und insgesamt 0 bis 3 Gew.-% Alkali- bzw. Erdalkalisalz, bezogen auf das Blössengewicht, unmittelbar vor dem oder im Pickel.

WO 03/078664 A1

Verwendung von Polyelektrolyten bei der Lederherstellung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von einem oder mehreren organischen Polyelektrolyten zur Herstellung von Leder oder Pelzfellen. Speziell betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Halbfabrikaten und Zwischenstufen bei der Herstellung von Leder unter Verwendung von einem oder mehreren organischen Polyelektrolyten, umfassend mindestens einen der folgenden Schritte:

- (a) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und 0 bis 0,7 Gew.-% Kalk, bezogen auf das Salzgewicht, unmittelbar vor oder im Äscher,
- (b) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten vor oder während der Entkalkung,
- (c) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten vor oder während der Beize,
- (d) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und insgesamt 0 bis 3 Gew.-% Alkali- bzw. Erdalkalisalz, bezogen auf das Blößengewicht, unmittelbar vor dem oder im Pickel.

Während der Lederherstellung durchläuft die Haut mindestens einmal das pH-Wert-Spektrum von stark alkalisch bis sauer. Dabei wird Kollagen, das ein wesentlicher Bestandteil der Tierhäute ist, in die verschiedenen Ladungszustände anionisch, neutral bzw. zwitterionisch und kationisch überführt. Insbesondere bei saurem pH-Wert werden dabei sogenannte Schwellungen, auch Säureschwellungen genannt, beobachtet. Die Schwellungen verursachen eine in der Regel irreversible Schädigung der zu gerbenden Haut, insbesondere zu extremer Losnarbigkeit und stark herabgesetzter Reißfestigkeit, s. a. F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie Verlag Berlin, 3. Aufl. S. 84, 1957.

Zur Vermeidung der Schwellungen setzen Gerbereien den Pickelfлотten oder den Formulierungen im sogenannten Pickel üblicherweise Kochsalz in erheblichen Mengen zu, im Allgemeinen 4 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Blößengewicht. Daraus resultiert eine erhebliche Salzfracht des Abwassers.

Es wurde auch bereits versucht, sogenannte nichtschwellende Säuren auf der Basis von Naphthalinsulfonsäuren oder Naphtholsulfonsäuren und der korrespondierenden Alkalisalze einzusetzen (siehe beispielsweise E. Heidemann, Fundamentals of Leather Manufacturing, Roether-Verlag Darmstadt, Seite 197-9, 1993). Es ist zu be-

obachten, dass durch den Einsatz nichtschwellender Säuren zwar die Salzfracht gemindert werden kann, gleichzeitig aber der CSB-Wert des Abwassers signifikant erhöht wird. Auch vor dem Hintergrund der schlechten biologischen Abbaubarkeit der oben genannten nichtschwellenden Säuren kann daher die Umweltfreundlichkeit der Gerbverfahren nicht nachhaltig verbessert werden.

Auch im alkalischen pH-Bereich kommt es zu Schwellungen, insbesondere im Äscher. Dem Äscher setzt man üblicherweise rund 3 Gew.-% Kalk in Form von CaO oder gelöschtem Kalk (Kalkhydrat) zu. Weiterhin setzt man dem Äscher 1,5 bis 2 Gew.-% NaSH oder Na₂S als Enthaarungsmittel zu. Dabei wird beobachtet, dass sich der Kalk nur zu einem gewissen Prozentsatz löst, der Rest bleibt als Bodensatz ungelöst zurück, ist aber für das Verfahren wichtig. Die hohe Kalkmenge wird für erhebliche Umweltprobleme verantwortlich gemacht. Die Calciumsalzfracht im Abwasser muss durch aufwändige Maßnahmen gesenkt werden. Über Versuche, das Calcium durch Natrium in Form von Natriumhydroxid oder auch Natriumcarbonat zu ersetzen, berichten P. Thanikaivelan et al. in JALCA 2001, 96, 222. Die Ergebnisse waren jedoch unbefriedigend. So waren Leder, die unter Verwendung von Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat hergestellt wurden, für kommerzielle Zwecke nicht weich genug (Seite 225). Auch mit Natriumhydroxid wurden im Allgemeinen unbefriedigend zu verarbeitende Leder hergestellt.

J.H. Bowes et al. berichten in J. Biochem. 1950, 46, 1-8 und 524-9 über die Schwellung von Kollagen in alkalischer Lösung. Insbesondere in alkalischen Lösungen mit einem pH-Wert unter 11,5 beobachtet man starke Schwellungen des Kollagens.

Aus DE 29 42 964 ist bekannt, dass man die Kalkmenge im Äscher um bis zu 50% verringern kann (Seite 4, Zeile 14), wenn man Polyacrylsäure mit einem K-Wert von 10 bis 150 zusetzt, bestimmt nach Fikentscher. Man erhält glattere Blößen und Leder mit weniger Kalkschatten (Beispiele 5 und 6).

Aus DE 29 42 858 ist bekannt, dass man durch Zugabe von Polyacrylsäure mit K-Werten über 150, bestimmt nach Fikentscher, die Bildung von Scheuerstellen herabsetzen kann. Derartig hochmolekulare Polyacrylsäure ist jedoch schwer zu handhaben, weil bereits Lösungen mit 1 Gew.-% der hochmolekularen Polyacrylsäure so hohe Viskositäten aufweisen, dass die Lösungen nicht appliziert werden können.

Aus DE 19 30 225 ist bekannt, dass ein Copolymer aus 155 Teilen Acrylsäure und 31,5 Teilen mit Dimethylsulfat quaternisiertem Dimethylaminoethylmethacrylat als Zusatz zu einem konventionellen

Pickel mit 5 Gew.-% Kochsalz (Beispiel b), bezogen auf das Blößengewicht, zum Pickeln verwendet werden können.

Aus FR 14 15 763 ist ein Verfahren zum Pickeln von Schafsblößen bekannt, bei dem Polyacrylsäure einem klassischen Pickel mit 5 Gew.-% Kochsalz, bezogen auf die Blöße, zugesetzt wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Leder bereitzustellen, das die oben genannten Nachteile des Stands der Technik vermeidet. Insbesondere lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereit zu stellen, durch das leichter verwertbare Abfälle bei der Spaltung erhalten werden können.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass sich die Aufgabe dadurch lösen lässt, dass man organische Polyelektrolyte in der Herstellung von Halbfabrikaten und Zwischenstufen bei der Herstellung von Leder einsetzt. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Halbfabrikaten und Zwischenstufen bei der Herstellung von Leder unter Verwendung von einem oder mehreren organischen Polyelektrolyten, umfassend mindestens einen der folgenden Schritte:

- (a) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und 0 bis 0,7 Gew.-% Kalk, bezogen auf das Salzgewicht, unmittelbar vor dem oder im Äscher,
- (b) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten vor oder während der Entkalkung,
- (c) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten vor oder während der Beize,
- (d) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und insgesamt 0 bis 3 Gew.-% Alkali- bzw. Erdalkalisalz, bezogen auf das Blößengewicht, unmittelbar vor dem oder im Pickel.

Unter Halbfabrikaten und Zwischenstufen bei der Lederherstellung oder der Herstellung von Pelzfellen werden diejenigen Halbfabrikate und Zwischenstufen verstanden, welche die Häute nach den verschiedenen Stufen bei der Herstellung von Leder vor der eigentlichen Gerbung durchlaufen, dem Fachmann beispielsweise als Blößen und Pickelblößen bekannt.

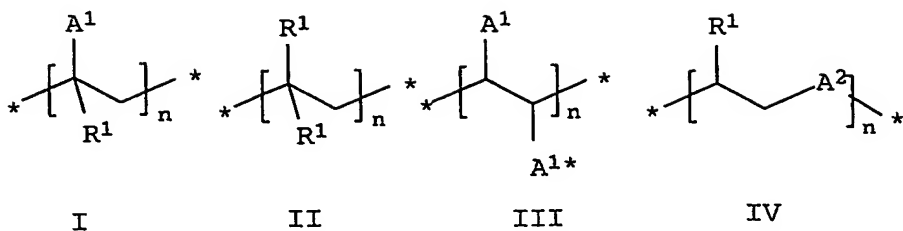
Unter organischen Polyelektrolyten werden generell organische Polymere mit einer großen Zahl ionisch dissoziierbarer Gruppen verstanden, die integraler Bestandteil der Polymerketten sein können

oder seitlich an diese angehängt sein können. Im Allgemeinen trägt jede der statistischen Wiederholungseinheiten mindestens eine in wässriger Lösung ionisch dissoziierbare Gruppe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden auch sogenannte Ionomere zu den organischen Polyelektrolyten gezählt, das sind solche organische Polymere, in denen viele, aber nicht jede Wiederholungseinheit eine ionisch dissoziierbare Gruppe trägt. Polymere mit nur einer oder zwei ionisierbaren Gruppen an den jeweiligen Kettenenden, oder im Falle von verzweigten Polymeren einer Anzahl von dissoziierbaren Gruppen entsprechend der Anzahl Kettenenden, zählen nicht zu Polyelektrolyten im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann man Polybasen, Polysäuren, Polyampholyte oder deren Polysalze oder Mischungen derselben einsetzen. Dabei sind unter Polysäuren solche organische Polyelektrolyten zu verstehen, die in wässrigem Medium unter Abspaltung von Protonen dissoziieren, beispielsweise Polyvinylsulfonsäure, Polyvinylschwefelsäure, Polyvinylphosphonsäure, Polymethacrylsäure oder Polyacrylsäure oder Copolymere. Unter Polybasen sind solche organischen Polyelektrolyten zu verstehen, die Gruppen oder Reste enthalten, die durch Reaktion mit Brønsted-Säuren protoniert werden können, beispielsweise Polyethylenimine, Polyvinylamine oder Polyvinylpyridine. Unter Polyampholyten versteht man üblicherweise solche Polymere, die sowohl solche Wiederholeinheiten enthalten, die in wässrigem Medium unter Abspaltung von Protonen dissoziieren, als auch solche Wiederholeinheiten, die durch Reaktion mit Brønsted-Säuren protoniert werden können. Unter Polysalzen versteht man üblicherweise einfach oder insbesondere mehrfach deprotonierte Polysäuren.

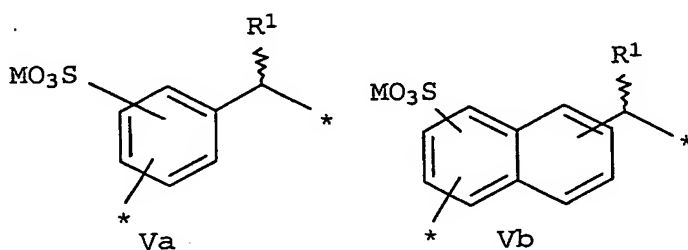
Vorzugsweise verwendet man im erfindungsgemäßen Verfahren synthetische Polyelektrolyten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten organischen Polyelektrolyte sind als solche bekannt und enthalten bevorzugt mindestens 3 gleiche oder verschiedene Wiederholeinheiten der allgemeinen Formeln I bis IV



Als Polyelektrolyte im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auch solche Polymere mit Wiederholeinheiten I bis IV zu verstehen, die nicht linear, sondern verzweigt, vernetzt, hyperverzweigt oder dendrimerisch vorliegen und bei denen die Wiederholeinheiten A¹, A² und/oder A¹* nicht ausschließlich endständig sind.

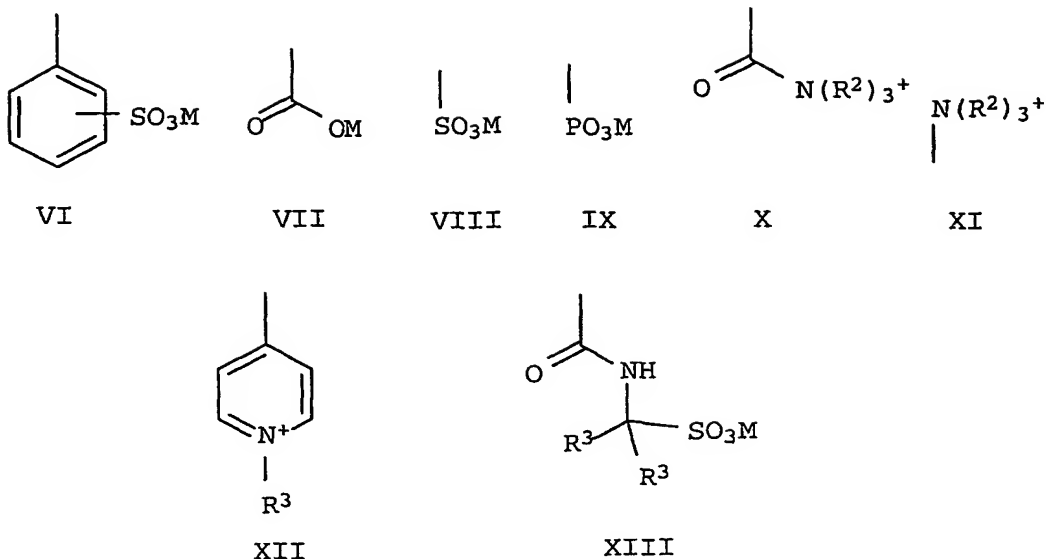
Andere im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare organische Polyelektrolyte weisen mindestens 3 Wiederholeinheiten der Formeln V a oder V b auf:



Dabei sind die Variablen wie folgt definiert:

n ist eine ganze Zahl von 3 bis 50.000, bevorzugt 20 bis 10.000 und besonders bevorzugt bis 5000.

A¹, A¹* ionische oder ionisierbare Gruppen der Formeln VI bis XIII



in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1 jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus

Wasserstoff, OH, CN,

C_1 - C_{20} -Alkyl, ausgewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl und n-Eicosyl; bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl, beispielsweise 2-Hydroxy-n-propyl, bevorzugt ω - C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl, beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxy-n-butyl, 6-Hydroxy-n-hexyl, ω -Hydroxydecyl, ω -Hydroxy-n-dodecyl, ω -Hydroxy-n-hexadecyl oder ω -Hydroxy-eicosyl;

C_6 - C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, α -Naphthyl, β -Naphthyl, 9-Ant-hracenyl, insbesondere Phenyl,

C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;

Carbonsäureestern, beispielsweise COOCH₃, COOC₂H₅, COO-n-C₃H₇, COO-iso-C₃H₇, COO-n-C₄H₉, COO-iso-C₄H₉, COO-tert.-C₄H₉, COO-CH₂CH(C₂H₅)(C₄H₉), COO-CH₂CH₂OH, COO-CH₂-CH₂-CH₂-OH, COO-(CH₂)₄-OH, COO-(CH₂)₆-OH, COO(CH₂-CH₂-O)_r-H, COO(CHCH₃-CH₂-O)_r-H; wobei

r eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist, bevorzugt 2 bis 50;

Carbonsäureamiden CO-NR³R⁴ oder CO-NR³R⁴CH₃⁺ oder CO-NR³R⁴C₂H₅⁺,

Gruppen der Formel CO-X¹-(CH₂)_m-NR³R⁴ oder CO-X¹-(CH₂)_m-NR³R⁴CH₃⁺ oder

CO-X¹-(CH₂)_m-NR³R⁴C₂H₅⁺,

wobei

m eine ganze Zahl von 0 bis 4, bevorzugt 2 oder 3 ist,

X¹ Sauerstoff oder N-H ist,

und wobei die gegebenenfalls auftretende positive Ladung oder positive Ladungen durch Gegenionen wie beispielsweise Cl⁻ oder CH₃SO₄⁻ abgesättigt werden.

R² ist gewählt aus Wasserstoff,

C₁-C₂₀-Alkyl, ausgewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl und n-Eicosyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl, beispielsweise 2-Hydroxy-n-propyl, bevorzugt ω -C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl, beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxy-n-butyl, 6-Hydroxy-n-hexyl, ω -Hydroxydecyl, ω -Hydroxy-n-dodecyl, ω -Hydroxy-n-hexadecyl oder ω -Hydroxy-eicosyl, ganz besonders bevorzugt 2-Hydroxyethyl.

R³ und R⁴ sind gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff und C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

A² ionische oder ionisierbare Gruppen, bevorzugt ausgewählt aus

-N(R²)-, -CO-N(R²)-, -N⁺(R²)₂-, -CO-N⁺(R²)₂-, wobei R² wie oben stehend definiert ist.

Zur Absättigung von positiven Ladungen in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polyelektrolyten dienen Anionen wie beispielsweise Halogenid, bevorzugt Chlorid oder Bromid, weiterhin Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Silikat, Hydrogenphosphat und/oder Dihydrogenphosphat.

R² ist in durchschnittlich mindestens einer Wiederholeinheit pro Molekül nicht gleich Wasserstoff, d.h. mindestens ein Stickstoffatom ist erschöpfend alkyliert, aryliert oder aralkyliert.

M ist ausgewählt aus

Wasserstoff,

Alkalimetallionen, beispielsweise Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ oder Cs^+ oder Mischungen derselben, bevorzugt Na^+ oder K^+ ,

Ammoniumionen der allgemeinen Formel $\text{N}(\text{R}^5)_4^+$, wobei die Reste R^5 gleich oder verschieden sind und ausgewählt aus

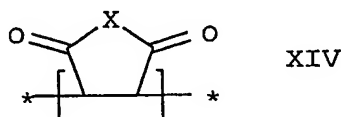
- C_1 - C_{20} -Alkyl, ausgewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl und n-Eicosyl; bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- C_3 - C_{12} -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C_7 - C_{13} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- C_6 - C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl, beispielsweise 2-Hydroxy-n-propyl, bevorzugt ω - C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl, beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxy-n-butyl, 6-Hydroxy-n-hexyl, ω -Hydroxydecyl, ω -Hydroxy-n-dodecyl, ω -Hydroxy-n-hexadecyl oder ω -Hydroxy-eicosyl, ganz besonders bevorzugt 2-Hydroxyethyl,
- und insbesondere Wasserstoff.

Man kann auch Mischungen der vorgenannten Ionen wählen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind Wiederholeinheiten III der erfindungsgemäß eingesetzten Polyelektrolyte so ausgestaltet, dass A^1 COOH und A^{1*} COO(CH₂-CH₂-O)_r-H bedeutet.

Bevorzugt sind mindestens 15 mol-% der Wiederholeinheiten A^1 in Formel I bzw. III ausgewählt aus COOH- bzw. COOM-Gruppen, und M ist wie oben definiert.

Jeweils zwei der Reste A^1 und A^{1*} können zu einem divalenten Ringsystem mit 1 bis 20 Ringgliedern miteinander verbunden sein, beispielsweise in der Art der folgenden Formel XIV (drei Ringglieder):



In Formel XIV steht X für eine zweiwertige Gruppe wie beispielsweise CH₂, O oder NH, N-C₁-C₂₀-Alkyl oder auch N⁻, wobei die negative Ladung durch die oben genannten Kationen abgesättigt wird und die Alkylreste wie oben definiert sind.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyelektrolyte enthalten bevorzugt Carboxylgruppen, wobei die Carboxylgruppen als freie Säure vorliegen oder aber vollständig oder zu einem gewissen Prozentsatz als Salz, d.h. in neutralisierter Form, vorliegen können. Bevorzugt ist, dass die Carboxylgruppen zu einem gewissen Prozentsatz neutralisiert sind. Gut geeignet sind beispielsweise 20 bis 99 mol-%, besonders bevorzugt 50 bis 95 mol-% neutralisierte Carboxylgruppen.

Ganz besonders bevorzugt verwendet man als Polyelektrolyte solche hochmolekulare Verbindungen, die aus mindestens 60 mol-% der Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure oder Mischungen derselben bzw. den betreffenden Salzen hergestellt sind. Insbesondere zählen dazu Polyacrylate oder Polyacrylsäure-Maleinsäureanhydrid-Copolymere mit einem molaren Anteil des Maleinsäureanhydrids von 1 bis 40 %, speziell 1 bis 15%.

Um zu den erfindungsgemäß verwendeten, an sich bekannten Polyelektrolyten zu gelangen, synthetisiert man nach bekannten Verfahren Polymere oder Copolymere, die aus einem oder mehreren bekannten olefinisch ungesättigten Monomeren aufgebaut sind. Bevor-

zugte Monomere, die bei der Polymerisation die erfindungsgemäß verwendeten Polyelektrolyte liefern, sind olefinisch ungesättigte ein- oder mehrwertige Carbonsäuren. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure und Maleinsäure, ganz besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure. Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure können bei der Polymerisation auch gut als Anhydrid eingesetzt werden. Alle Monomere können bei der Polymerisation als freie Säuren, als Salz in neutralisierter Form entsprechend der obigen Definition und auch als Gemisch aus freier Säure und Salz eingesetzt werden. Die Polyelektrolyte werden nach an sich bekannten Verfahren synthetisiert. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation radikalisch, wie beispielsweise in der DE-A 31 38 574 beschrieben.

Bei der Polymerisation lassen sich auch Comonomere einsetzen. Geeignete Comonomere sind beispielsweise

Vinylether wie beispielsweise Methylvinylether, Ethylvinylether, Vinyl-n-propylether, Vinylisopropylether, n-Butylvinylether, Vinylisobutylether, Vinyl-tert.-butylether,

(Meth)Acrylsäurederivate wie beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, tert.-Butylacrylamid, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Acrylnitril,

Olefine wie beispielsweise Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen 1-Decen, 1,3-Butadien, Isobuten, Isopren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid;

Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol,

Maleinimid, N-Methylmaleinimid.

Geeignet sind weiterhin Mischungen der oben aufgeführten Comonomere.

Um die an sich bekannten, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polyelektrolyten mit den Wiederholeinheiten Va und/oder Vb zu erhalten, kondensiert man üblicherweise Benzolsulfonsäure oder Naphthylsulfonsäure mit einem oder mehreren Aldehyden der allgemeinen Formel $R^1\text{-CHO}$ bei Temperaturen von beispielsweise 80 bis 120°C und Drücken von beispielsweise 1 bis 20 Atmosphären.

Die Verwendung von Polyelektrolyten, die Monomere mit hydrolysierbaren Einheiten enthalten, gilt auch dann als erfindungsgemäß, wenn die hydrolysierbaren Einheiten ganz oder partiell hydrolysiert sind.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyelektrolyte haben ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 150.000 g, bevorzugt von 1000 bis 70.000 g und besonders bevorzugt bis 10.000 g. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n liegt im Bereich von 1,2 bis 50, bevorzugt 1,5 bis 15 und besonders bevorzugt 2 bis 15.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyelektrolyte tragen vorzugsweise durchschnittlich pro Molekül mindestens 3 Wiederholeinheiten I bis IV, wobei diese Gruppen bzw. Wiederholeinheiten gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt tragen die erfindungsgemäß verwendeten Polyelektrolyte im Mittel mindestens 4 Gruppen der Formel I bis IV, besonders bevorzugt mindestens 5.

Die oben beschriebenen Polyelektrolyte kann man an verschiedenen Stufen in Verfahren zur Herstellung von Halbfabrikaten und Zwischenstufen bei der Lederherstellung oder der Herstellung von Pelzfellen einsetzen.

Vorzugsweise setzt man die oben beschriebenen Polyelektrolyte im Äscher, vor oder in der Entkalkung, vor oder in der Beize oder vor oder im Pickel ein.

Ein besonderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen organischen Polyelektrolyte im Äscher, und ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Häuten durch Verwendung der oben beschriebenen Polyelektrolyte im Äscher.

Im Folgenden beziehen sich Angaben in Gew.-% auf das Salzgewicht, wenn nicht anderes angegeben ist.

Zum Einsatz der oben beschriebenen organischen Polyelektrolyte im Äscher geht man zweckmäßig so vor, dass man die Kalkmenge deutlich reduziert und stattdessen eine anorganische basische Alkalimetallverbindung, beispielsweise ein Hydroxid oder ein Carbonat eines Alkalimetalls, bevorzugt von Natrium oder Kalium und ganz besonders bevorzugt von Natrium, sowie einen oder mehrere der oben beschriebenen Polyelektrolyte zusetzt. Andere geeignete anorganische basische Alkalimetallverbindungen sind Alkalimetallsilikate.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass man die im Äscher eingesetzte Kalkmenge auf 0,1 bis 0,7 Gew.-% verringert, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-%. In einer anderen besonders bevorzugten Variante verzichtet man vollkommen auf den Einsatz von Kalk.

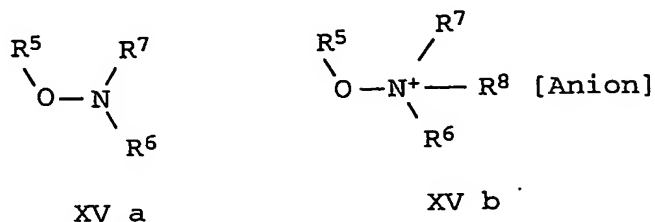
Erfindungsgemäß setzt man 0,001 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Polyelektrolyte zu, bevorzugt 0,005 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind 0,03 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.

Den oder die Polyelektrolyten kann man einzeln oder zusammen mit der oder den anorganischen basischen Alkalimetallverbindungen zugeben. Auch kann die Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und der oder den anorganischen basischen Alkalimetallverbindungen in jeweils einer Portion oder in mehreren Portionen und jeweils vor oder während des Äscherns erfolgen. Bevorzugt ist die Zugabe unmittelbar am Anfang des Äscherns. Auch ist es erfindungsgemäß, beispielsweise eine Portion Polyelektrolyt unmittelbar vor dem Äscher oder während oder am Ende der Weiche zuzusetzen und eine weitere Portion - zusammen mit der oder den anorganischen basischen Alkalimetallverbindungen - während des Äscherns. Wünscht man die Zugabe des oder der Polyelektrolyten in mehreren Portionen durchzuführen, so ist das Mengenverhältnis an Polyelektrolyt in den einzelnen Portionen unkritisch. Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, etwa gleich große Portionen zu wählen. Eine andere denkbare Variante ist, in der ersten Portion 1,1 bis 10 mal so viel Polyelektrolyt zuzusetzen wie in der zweiten; eine andere denkbare Variante ist, in der zweiten Portion 1,1 bis 10 mal so viel Polyelektrolyt zuzusetzen wie in der ersten. Analog kann die Menge des oder der zuzugebenden anorganischen basischen Alkalimetallverbindungen auf mehrere Portionen verteilt werden.

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens verändert man den Polyelektrolyten in situ; so kann man beispielsweise Polyacrylate oder Polymethacrylate als polymere Säuren einsetzen und durch die eingesetzte basische Alkalimetallverbindung in das Polyalkalimetallsalz des betreffenden Polyelektrolyten überführen.

Der oder die Polyelektrolyten kann man erfindungsgemäß in Substanz oder in Lösung, bevorzugt in wässriger Lösung zugeben. In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man im Äscher neben den oben beschriebenen organischen Elektrolyten eine oder mehrere Aminverbindungen zu, insbesondere eine oder mehrere Hydroxylaminverbindungen oder Hydrazinverbin-

dungen. Hydroxylaminverbindungen gehorchen der allgemeinen Formel XV a oder b



in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R⁵ bis R⁸ sind gleich oder verschieden und ausgewählt aus

Wasserstoff,

C₁-C₂₀-Alkyl,

C₆-C₁₄-Aryl,

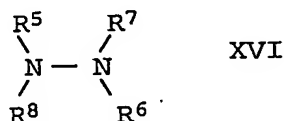
wobei Alkyl- und Arylreste wie oben stehend definiert sind.

Bevorzugt ist mindestens einer der Reste R⁵ bis R⁸ in Formel XV a bzw. XV b gleich Wasserstoff.

Als Anion sei beispielsweise Halogenid, bevorzugt Chlorid oder Bromid, weiterhin Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat und/oder Dihydrogenphosphat genannt.

Bevorzugt ist der Einsatz von Hydroxylaminverbindungen der allgemeinen Formel XV a. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Hydroxylamin als freier Base.

Hydrazinverbindungen gehorchen der allgemeinen Formel XVI



in der die Reste R⁵ bis R⁸ wie vorstehend definiert sind und die protoniert sein können.

Wenn man eine oder mehrere Hydroxylaminverbindungen der allgemeinen Formel XV a einsetzt, so lässt sich die Menge an basischer Alkalimetallverbindung reduzieren.

Besonders günstig ist es, im Äscher zusätzlich zum Polyelektrolyten eine oder mehrere Hydroxylaminverbindungen der allgemeinen Formel XV a oder XV b oder eine oder mehrere Hydrazinverbindungen der Formel XIV zusammen mit Alkalimetallhydroxid und Alkalimetallcarbonat einzusetzen.

Die Menge an Hydroxylaminverbindungen der allgemeinen Formel XV a oder XV b oder eine oder mehrere Hydrazinverbindungen der Formel XIV, die im Äscher vorzugsweise zum Einsatz kommt, beträgt 0,5 bis 10 Gew.-%.

Selbstverständlich kann man der Lösung des Polyelektrolyten noch gerbereiübliche Hilfsstoffe zusetzen, beispielsweise Biozide, Enzyme, Enthaarungsagenzien, Tenside und Emulgatoren.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Zugabe von einem oder mehreren der oben beschriebenen Polyelektrolyten vor oder während der Entkalkung. Erfindungsgemäß setzt man 0,001 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Polyelektrolyte zu, bevorzugt 0,005 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind 0,03 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Zugabe von einem oder mehreren der oben beschriebenen Polyelektrolyten vor oder während der Beize. Erfindungsgemäß setzt man 0,001 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Polyelektrolyten zu, bevorzugt 0,005 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind 0,03 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.

Ein weiterer besonderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen Polyelektrolyte vor oder im Pickel, bevorzugt unmittelbar vor dem Pickel, und ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Häuten durch Verwendung der oben beschriebenen Polyelektrolyte vor oder im Pickel.

Im folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößen-gewicht, wenn nicht anders angegeben.

Zum Einsatz der oben beschriebenen Polyelektrolyte vor oder im Pickel kann man zweckmäßig so vorgehen, dass man die eingesetzte Salzmenge (üblicherweise 5 bis 10 Gew.-%), an Alkalimetallhalogenid, üblicherweise Kochsalz, reduziert und stattdessen eine er-

findungsgemäße Menge an einem oder mehreren Polyelektrolyten einsetzt.

Erfindungsgemäß setzt man 0,001 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Polyelektrolyte ein, bevorzugt 0,005 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind 0,03 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.

Erfindungsgemäß setzt man vor oder im Pickel, bevorzugt unmittelbar vor dem Pickel weiterhin 0 bis 3, bevorzugt 0 bis 1 und besonders bevorzugt 0 bis 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Alkali- oder Erdalkalimetallsalze zu, beispielsweise Alkalimetallhalogenide wie etwa Natriumfluorid, Natriumchlorid, Natriumbromid, Kaliumchlorid oder Kaliumbromid oder Mischungen derselben ein. Man kann auch andere anorganische Alkalimetallsalze wie beispielsweise Glaubersalz (Natriumsulfat) oder anorganische Erdalkalimetallsalze wie beispielsweise Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat zusetzen. In einer ganz besonders bevorzugten Variante setzt man mindestens 0,01 bis 0,2 Gew.-% anorganische Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natriumchlorid ein; in einer anderen ganz besonders bevorzugten Variante verzichtet man ganz auf den Einsatz von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen. Ganz besonders bevorzugt setzt man insbesondere maximal 0,05 Gew.-% Alkalimetallhalogenid, insbesondere Natriumchlorid, ein.

Die Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen, so eine Zugabe von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen gewünscht ist, kann getrennt und zusammen erfolgen und jeweils unmittelbar vor oder während des Pickelns. Auch kann die Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und - so gewünscht - Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen in jeweils einer Portion oder in mehreren Portionen und jeweils vor oder während des Pickelns erfolgen. Auch ist es erfindungsgemäß, beispielsweise eine Portion Polyelektrolyt unmittelbar vor dem Pickeln zuzusetzen und eine weitere Portion - zusammen mit Alkali- oder Erdalkalimetallsalz - während des Pickelns. Wünscht man die Zugabe des oder der Polyelektrolyten in mehreren Portionen durchzuführen, so ist das Mengenverhältnis an Polyelektrolyt in den einzelnen Portionen unkritisch. Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, etwa gleich große Portionen zu wählen. Eine andere denkbare Variante ist, in der ersten Portion 1,1 bis 10 mal so viel Polyelektrolyt zuzusetzen wie in der zweiten; eine andere denkbare Variante ist, in der zweiten Portion 1,1 bis 10 mal so viel Polyelektrolyt zuzusetzen wie in der ersten. Analog kann die Menge des oder der zuzugebenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalze auf mehrere Portionen verteilt werden.

Der oder die Polyelektrolyten können erfindungsgemäß in Substanz oder in Lösung, bevorzugt in wässriger Lösung zugegeben werden, wobei der Lösung noch gerbereiübliche Hilfsstoffe zugesetzt werden können, beispielsweise Biozide, Säuren wie beispielsweise Schwefelsäure, Ameisensäure, Salzsäure, Oxalsäure oder Essigsäure, saure Salze, Puffer, Fettungsmittel, Harzgerbstoffe, Vegetabilgerbstoffe und Füllmittel, beispielsweise Kaolin oder Ligninsulfonat.

Die Verweilzeit der Häute im Pickel beträgt im erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise 10 Minuten bis 24 Stunden, bevorzugt 15 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 15 bis 45 Minuten. Das Pickeln verläuft unter ansonsten gerbereiüblichen Bedingungen, die Temperatur beträgt 10 bis 35°C und der Druck 1 bis 10 bar, besonders zweckmäßig ist Normaldruck.

Setzt man erfindungsgemäß einen oder mehrere Polyelektrolyten bereits vor oder im Äscher zu, so lässt sich im Pickel die Menge an zugegebenem Polyelektrolyt reduzieren. Im Extremfall kann man im oder unmittelbar vor dem Pickel auf die erneute Zugabe von weiterem Polyelektrolyten ganz verzichten.

In einer besonderen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man im Äscher 5 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Polyelektrolyte zu und kann in den weiteren Schritten, Entkalkung, Beize und Pickel, auf die Zugabe von weiterem Polyelektrolyten verzichten, weil die Konzentration an Polyelektrolyten hoch genug ist. In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, in der auf die Zugabe von Kalk vollkommen verzichtet wird, kann man auf einen gesonderten Entkalkungsschritt verzichten, insbesondere in dieser Variante lässt sich auf eine weitere Zugabe von Polyelektrolyt verzichten.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich nicht nur Halbfabrikate und Zwischenstufen bei der Herstellung von Leder erhalten, die gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Eigenschaften aufweisen. Es gelingt auch, die Abwasserbelastung erfindungsgemäß deutlich zu reduzieren. Man beobachtet nicht nur eine Reduktion der Schlammfracht, die aus Kalk selber und durch Kalk ausgefällte bei der Herstellung von Halbfabrikaten und Zwischenstufen anfallende organische und anorganische Nebenprodukte besteht, sondern auch einen abgesenkten CSB-Wert, so dass die Abwasseraufbereitung deutlich einfacher und somit vorteilhaft wird.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Halbfabrikate und Zwischenstufen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind.

Anschließend verarbeitet man die Halbfabrikate und Zwischenstufen nach gerbereiüblichen Methoden weiter, d.h. man gerbt, gegebenenfalls nach einem Vorgerbungsschritt, mit den üblichen Mitteln, beispielsweise Cr(III)-Verbindungen, Aldehyden, Syntanen oder Polymergerbstoffen oder einer Mischung derselben. Danach erfolgen gerbereiübliche Schritte wie Färben, Fetten und Nachgerben.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Leder, die durch Gerbung von Halbfabrikaten und Zwischenstufen hergestellt werden, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind. Sie zeichnen sich durch besonders vorteilhafte Anwendungseigenschaften aus, insbesondere durch erhöhte Reißfestigkeit, Färbbarkeit und Fülle.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Arbeitsbeispiele:

Die Werte in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Salzgewicht, wenn nicht anderes angegeben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für das Weichen von Häuten:

Die Haut eines Süddeutschen Rindes wurde zunächst bei 28°C mit 200 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% eines Eusapon® W 120 Minuten in einem Fass bei niedriger Drehzahl vorgeweicht. Die Flotte wurde abgelassen und danach die Haute mit 100 Gew.-% Wasser, 0,2 Gew.-% Eusapon® W und 0,5 Gew.-% Soda bei 19 Stunden eingeweicht, wobei das Fass pro Stunde jeweils 5 Minuten gedreht wurde. Anschließend wurde die Flotte abgelassen.

Allgemeine Arbeitsvorschriften:

1. Äscherung

Zur geweichten Haut eines süddeutschen Rinds wurden 80 Gew.-%, bezogen auf das Salzgewicht, Wasser zugesetzt sowie 1,0 Gew.-% Mollescal® SF der BASF Aktiengesellschaft. Nach 30 Minuten Laufzeit wurden 0,8 Gew.-% NaHS sowie 1 Gew.-% Kalk zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten Laufzeit wurden 0,75 Gew.-% Na₂S zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten Laufzeit wurden 1,0 Gew.-% Kalk und erneut 0,75 Gew.-% Na₂S zugegeben. Nach 20 Minuten wurden 70 Gew.-% Wasser und 1,0 Gew.-% Kalk zugegeben und weitere 20 Minuten ste-

hen gelassen. Die Flotte wurde abgelassen und die Blöße mit Wasser gespült.

Anschließend wurde die so erhaltene geäscherte Blöße auf eine Spaltstärke von 2,5-2,8 mm gespalten und nach dem folgenden Prozedere entkalkt:

Zur Blöße wurden 100 Gew.-% Wasser sowie 0,1 Gew.-% Natriumbisulfit und 0,5 Gew.-% Decaltal ® R der BASF Aktiengesellschaft gegeben. Nach 20 Minuten wurde die Flotte abgelassen, 50 Gew.-% Wasser und 0,1 Gew.-% Natriumbisulfit sowie 1,2 Gew.-% Decaltal ® R der BASF Aktiengesellschaft und 0,3 Gew.-% eines Gemisches, bestehend aus zwei Gewichtsteilen Ammoniumsulfat, zwei Gewichtsteilen Ameisensäure und drei Gewichtsteilen Adipinsäure, gegeben. Anschließend wurde die Flotte abgelassen und die so erhaltene Blöße in Streifen zu je etwa 500 g geschnitten.

2. Pickel

Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößen-gewicht, wenn nicht anderes angegeben ist.

Die nach dem obigen Verfahren hergestellten entkalkten Rinderblößen wurden in 15 10-l-Walkfässer der Fa. Dose in 100 Gew.-% Wasser (20-25 °C) eingelegt. Danach wurden die in der in Tabelle 1 aufgeführten Polyelektrolyte in die Versuchsfässer 1 bis 15 dosiert. Entsprechend verwendete man für die Vergleichsbeispiele V1 bis V3 anstelle der erfindungsgemäß verwendeten Polyelektrolyte jeweils 7 Gew.-% Kochsalz (V 1) bzw. verzichtet auf beides (V2) oder verwendete niedermolekulares Picaltal® (V3). Anschließend gab man zu den Versuchsfässern im Abstand von 15 Minuten je zwei Portionen einer Säuremischung, bestehen aus 50 Gew.-% Ameisensäure und 50 Gew.-% einer halbkonzentrierten Schwefelsäure, wobei jede einzelne Portion einem Gewichtsäquivalent von 0,6 Anteilen entspricht. Man notierte die Zeit, bis die Haut im Schnitt mittels Bromkresolgrün die vollständige Säurepenetration anzeigte, und korrigiert den pH der Flotte gegebenenfalls mit konzentrierter Schwefelsäure auf pH 3,0-3,2.

Die Analyse der Produkte erfolgte durch Bestimmung des Schwellungsverhaltens bzw. der Hautdickenänderung mit einem Dickenmesser (Mittelwert einer Dreifachbestimmung) sowie gravimetrisch über die Menge an eingelagertem Wasser (Tabelle 1).

Tabelle 1: Pickeln von Rinderhäuten

Bsp.	Polyelektro- lyt	Menge [%]	Konz. [%]	$10^3 \cdot M_n$ [g]	M_w/M_n	T Säure- Diff [min]	Δ Haut- dicke [mm]	Δ Ge- wicht [g]
1	Polyacryl- säure	1,5	50	1,2	2,0	15	-0,2	-8
2	Polyacrylat, Na-Salz	2,0	40	1,2	2,0	10	-0,25	-10
3	Polyacryl- säure	2,0	40	10	2,9	15	-0,3	-12
4	Polyacrylat, Na-Salz	2,0	40	10	2,9	20	-0,3	-13
5	Polyacrylat, K-Salz	2,0	35	70	4,8	20	-0,25	-9
6	Polyacrylat, Na-Salz	1,5	40	16	8,6	15	-0,3	-14
7	Polymeth- acryl- Säure	2,0	40	18	3,4	25	-0,15	-8
8	Polyacrylat- Maleinsäu- reanhydrid- Copolymerisat (Molverhält- nis 8:2)	2,5	35	9	2,7	10	-0,1	-2
9	Polyacrylat- Maleinsäu- reanhydrid- C ₁₂ -Olefin- Terpolymer (Molverhält- nis 6:2:2)	2,5	35	5,4	4,2	20	-0,15	-4
10	Polyvinylamin	2,0	40	30	3,8	25	-0,1	-2
11	Polyethyleni- min	5,0	20	80	6,3	30	-0,12	-6
12	9/1 Poly- acrylsäure- Vinylsulfon- säure	1,5	50	4	3,9	15	-0,27	-14
13	Harnstoff- Formaldehyd- Phenolsulfon- säure	2,0	100	15	8,4	15	-0,15	-8
14	Stärke (ka- tionifiziert)	2,5	100	-	-	30	-0,1	-0,5
15	Ligninsulfo- nat	2,5	100	-	-	25	0,1	3
V1	NaCl	7	100			20	-0,35	-17
V2	-	-	-			45	1,9	74,5
V3	Picaltal® (Naphthylsul- fonsäure)	2,5	100			20	-0,12	0,9

Ligninsulfonat: Fa. Borregaard Ind. Ltd., Sampborg, Norwegen, Typ DP 581

3. Gerbung

Zur detaillierten Prüfung der anwendungstechnischen und physikalischen Ledereigenschaften wurden die aus den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 15 und den Vergleichsbeispielen V1 bis V3 resultierenden Pickel-Blößen in 50-l-Fässern nach dem unten beschriebenen Chromgerbverfahren zunächst in Wet-blue-Halbfabrikate überführt, wobei sich alle Gew.-% auf die Pickelblößen beziehen, wenn nicht anders angegeben:

Zunächst wurden die Pickelblößen in den jeweiligen oben beschriebenen Pickelbäder zusätzlich mit jeweils 1 Gew.-% Natriumformiat und 7 Gew.-% des Chromgerbstoffs Chromitan® FM 4 Stunden bei 20 bis 40°C gegerbt. Anschließend wurden 0,35 Gew.-% Natriumformiat zugegeben und über Nacht stehen gelassen.

Anschließend wurde mit jeweils 200 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% Ameisensäure gewaschen (15 Minuten bei 40°C) und die Flotte abgelassen. Anschließend wurde mit 100 Gew.-% Wasser, 0,5 Gew.-% Natriumbicarbonat, und 2 Gew.-% Natriumformiat sowie 1 Gew.-% eines Gerbstoffs auf Basis von Naphthalinsulfonsäure, kommerziell erhältlich als Tamol ® M der BASF Aktiengesellschaft, bei einem pH-Wert von 4,6 bis 4,8 nachgegerbt und nach 1 Stunde langsamer Bewegung bei 35°C die Flotte abgelassen.

Anschließend wurde nach konventionellen Verfahren mit Luganil® Braun (kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft) bei 70°C gefärbt und mit 4 Gew.-% des Fettungsmittels Lipoderm Licker® SLW und 2 Gew.-% des Fettungsmittels Lipoderm Licker® WF, beide erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, und 2 Gew.-% Ameisensäure gefettet. Die so erhaltenen Leder wurden mit Wasser gewaschen und nach konventionellen Verfahren getrocknet und ausgereckt. Anschließend wurden die physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften geprüft.

Nach physikalischen Messverfahren wurden an den Lederproben gemäß DIN 53329 die Weiterreißfestigkeit, die Zugfestigkeit gemäß DIN 53328 und die Stichausreißkraft nach DIN 53331 ermittelt (Tabelle 2). Des weiteren werden die Narbenfestigkeiten, die Fülle und die Weichheit der Leder nach einer relativen Notenskala von 1-5 bewertet.

Tabelle 2: Anwendungstechnische Prüfung der Leder nach Beispiel 1 bis 15 sowie V1 bis V3

Bsp.	Zugfestig- keit [N]	Weiter- reißfe- stigkeit [N/mm]	Stich- ausreiß- kraft [N]	Narbenfestig- keit	Fülle	Weich- heit
1	338	49	216	2	2	3
2	346	51	220	2	2	2
3	352	48	214	2	3	2
4	348	50	221	2	2	2
5	334	48	218	3	3	2
6	358	58	224	2	2	3
7	341	54	218	3	3	3
8	365	56	222	1	2	2
9	334	51	216	3	2	2
10	326	42	194	3	3	3
11	318	40	183	2	3	3
12	338	53	210	2	2	2
13	310	41	206	3	2	2
14	290	34	194	3	2	2
15	297	40	202	3	2	2
V1	340	54	218	3	2	3
V2	170	26	184	4	4	3
V3	325	48	212	3	2	2

Fülle und Weichheit wurden mit Noten 1: sehr gut, 2: gut, 3: befriedigend, 4: ausreichend, 5: mangelhaft, 6 ungenügend, bewertet.

Beispiele 16-25 und Vergleichsbeispiele V4-V5: Äschern

Die geweichten Häute süddeutscher Rinder wurden grün entfleischt (Stärke etwa 4 mm) und die Croupens der Häute in Hautstücke zu je 2,5 kg geschnitten.

Äscher der Vergleichsbeispiele V4 und V5

Für das Vergleichsbeispiel V4 wurden 100 Gewichtsteile Haut in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Inneneinbauten nacheinander mit 60 Gewichtsteilen Wasser, 0,8 Gew.-% NaSH und 3 Gew.-% Kalkhydrat beaufschlagt. Es folgten im Abstand von 30 Minuten je 0,75 Gew.-% Natriumsulfid. Das Fass wurde weitere 45 Minuten bei 15 Umdrehungen/Minute betrieben. Anschließend wurden weitere 40 Gewichtsteile Wasser dosiert. Nach 10 Stunden bei 23 bis 27°C und 5 Umdrehungen/Minute wurden die Versuche beendet, indem die Flotte abgelassen wurde und die Haute zweimal 15 Minuten mit 150 Gewichtsteilen Wasser gewaschen wurden. Entsprechend wurde für das Vergleichsbeispiel V5 der Kalkanteil durch 0,9 Gew.-% Natriumhydroxid ersetzt.

1.2. Äscher der erfindungsgemäßen Beispiele 16 bis 26

Für die Versuche der erfindungsgemäßen Beispiele 16 bis 26 wurden die geweichten Hautstücke in 60 Gew.-% Wasser 30 Minuten bei 20-25°C mit den in der Tabelle 3 aufgelisteten Polyelektrolyt-Zusätzen behandelt (10 Umdrehungen/Minute). Anschließend wurden gleichzeitig 0,1 Gew.-% konzentrierte Natronlauge und 0,8 Gew.-% NaHS dosiert. Nach 15 Minuten wurden im Abstand von 30 Minuten dreimal je 0,75 Gew.-% Natriumsulfid zugesetzt. Nach weiteren 15 Minuten dosierte man die in Tabelle 3 aufgeführten basischen Agenzien. Nach 10 Stunden bei 23 bis 27°C und 5 Umdrehungen/Minute wurden die Versuche beendet, indem die Flotte abgelassen wurde und die Haute zweimal 15 Minuten mit je 150 Gewichtsteilen Wasser gewaschen wurden.

2. Weiterverarbeitung (Entkalkung und Pickel) der Vergleichsbeispiele V4 und V5 und der erfindungsgemäßen Beispiele 16 bis 25

Die Entkalkung bzw. Neutralisation erfolgte mit einem Gemisch, bestehend aus zwei Gewichtsteilen Ammoniumsulfat, zwei Gewichtsteilen Ameisensäure und drei Gewichtsteilen Adipinsäure. Die Flotte wurde dazu in zwei Dosierschritten auf pH 7,5-8,5 gebracht. Die Penetration der Säure-Mischung über den Hautquerschnitt wurde mit Phenolphthalein als Indikator überprüft. Der hierzu notwendige Zeitbedarf wurde notiert.

Anschließend wurden die oben erhaltenen Blößen in einem konventionellen Pickelbad bei 25°C über 30 Minuten mit 7 Gew.-% Kochsalz gepickelt. Es wurden danach 1 Gew.-% Lipoderm Licker® A1 zugegeben und nach weiteren 20 Minuten 4 Gew.-% Ameisensäure zugegeben. Nach einer weiteren halben Stunde wurde mit konzentrierter Schwefelsäure ein pH-Wert von 3 eingestellt.

Die Bewertung der Pickelblößen (Tabelle 4) erfolgte unter Berücksichtigung der Kriterien Hautdickenzunahme, Gewichtsänderung (eingelagertes Wasser) und der Beurteilung der Haarzersetzung auf Vollständigkeit. In einem weiteren Schritt wurde zur Bestimmung der Stichausreißkraft nach DIN 53331 die oben präparierten Hautstücke zusammen in einem 50-l-Fass wie folgt gegerbt und nach einer Rezeptur zur Herstellung von wet-white Möbelleider gegerbt:

Zu den oben beschriebenen Pickelbädern wurden jeweils 2,5 Gew.-% einer Glutardialdehydformulierung, kommerziell erhältlich als Relugan® GT 24 der BASF Aktiengesellschaft, gegeben. Nach 90 Minuten wurden 3 Gew.-% eines synthetischen Gerbstoffes, kommerziell erhältlich als Basyntan® SW fl. der BASF Aktiengesellschaft, zu-

gegeben. Nach 30 Minuten wurde 1 Gew.-% eines Gerbstoffs auf Basis von Naphthalinsulfonsäure, kommerziell erhältlich als Tamol ® M der BASF Aktiengesellschaft, zugegeben und über Nacht leicht bewegt. Anschließend wurde mit Natriumformiat und Natriumbicarbonat neutralisiert und die Flotte abgelassen.

Die so erhaltenen Leder wurden mit Wasser gewaschen und nach konventionellen Verfahren getrocknet und ausgereckt und gefalzt. Anschließend wurden die physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften geprüft.

Die Falzstärke der Leder betrug 2,0-2,2 mm.

Tabelle 3: Verwendung von Polyelektrolyten im Äscher

Bsp.	Polyelektrolyt analog Bsp.	Menge [Gew.-%]	Alkalische Agenz	Menge alkalische Komponente	Kalk [Gew.-%]	pH Flotte	Säuremenge Neutralisation [Gew.-%]	t [min] Neutralisation
16	2	1,2	NaOH	0,8	0,7	12,5	1,1	35
17	2	1,2	NaOH	0,8	-	12,1	1,0	40
18	3	1,5	NaOH/ Hydroxylamin	0,7/ 0,4	-	12,0	0,8	25
19	7	2,0	Na ₂ CO ₃	1,5	0,7	11,8	0,7	40
20	2	2,5	NaOH	0,9	-	12,4	1,2	30
21	9	2,0	NaOH	0,5	0,5	12,2	1,1	50
22	10	1,5	NaOH	0,9	-	12,3	1,1	45
23	12	1,5	KOH	0,7	-	12,1	1,2	35
24	3	2,0	NaOH	0,6	0,3	12,1	1,4	40
25	8	2,0	KOH/ Hydroxylamin	0,5/ 0,6	-	12,2	0,9	25
26	Natriumsilikat	2,5	Natriumsilikat/ NaOH	-	0,7	11,9	0,8	45
V 4	-	-	Kalk	-	3,0	12,2	1,8	55
V 5	-	-	NaOH	0,9	-	12,2	1,0	90

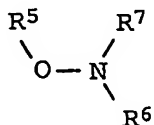
Tabelle 4: Analytische Daten der wet white Möbelleder, hergestellt aus den Blößen aus Tabelle 3

Bsp.	Gewichtsänderung [%]	Haarzer- setzung	Narbenfestig- keit Wet white-Leder	Stichausreißkraft nach DIN 53331 [N]
16	18	2	2	166
17	22	2,5	1	173
18	17	3	3	176
19	34	3	2	146
20	21	3,5	3	167
21	28	2	2	148
22	34	1,5	2	133
23	29	2	2	158
24	20	3	3	164
25	24	3,5	3	134
26	37	2	1,5	141
V4	34	2	2	138
V5	160	5	5	94

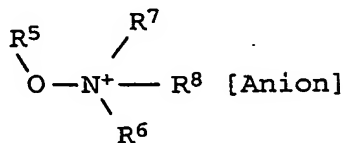
Die Narbenfestigkeit wurde wie folgt benotet: 1 sehr gut, 2 gut, 3 befriedigend, 4 ausreichend, 5 mangelhaft, 6 ungenügend.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Halbfabrikaten und Zwischenstufen bei der Herstellung von Leder unter Verwendung von einem oder mehreren organischen Polyelektrolyten, umfassend mindestens einen der folgenden Schritte:
 - (a) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und 0 bis 0,7 Gew.-% Kalk, bezogen auf das Salzgewicht, unmittelbar vor dem oder im Äscher,
 - (b) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten vor oder während der Entkalkung,
 - (c) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten vor oder während der Beize,
 - (d) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und insgesamt 0 bis 3 Gew.-% Alkali- bzw. Erdalkalisalz, bezogen auf das Blößengewicht, unmittelbar vor dem oder im Pikkell.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organischen Polyelektrolyt einen Polyampholyt einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organischen Polyelektrolyt eine Polysäure einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organischen Polyelektrolyt eine Polybase einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organischen Polyelektrolyt ein Polysalz einsetzt.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man im Schritt (a) zusätzlich eine oder mehrere Hydroxylaminverbindungen der allgemeinen Formel XV a oder XV b zusetzt



XV a



XV b

in denen R^5 bis R^8 sind gleich oder verschieden und ausgewählt aus

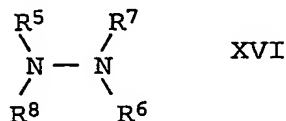
Wasserstoff,

C_1 - C_{20} -Alkyl,

C_6 - C_{14} -Aryl,

und das Anion gewählt wird aus Halogenid, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat und Dihydrogenphosphat oder Mischungen derselben,

oder eine oder mehrere Hydrazinverbindungen der Formel XVI,



die protoniert sein können und in denen die Reste R^5 bis R^8 wie vorstehend definiert sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man im Schritt (a) Hydroxylamin zusetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man im Schritt (a) eine oder mehrere Hydroxylaminverbindungen der allgemeinen Formel XV a oder XV b oder eine oder mehrere Hydrazinverbindungen der Formel XVI zusammen mit Alkalimetallhydroxid und Alkalimetallcarbonat einsetzt.
9. Halbfabrikate und Zwischenstufen bei der Herstellung von Leder, hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8.
10. Verwendung von Halbfabrikaten und Zwischenstufen bei der Herstellung von Leder, hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8, zur Herstellung von Leder.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E 3/02504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C14C1/06 C14C1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 32 03 074 A (BENCKISER KNAPSACK GMBH) 4 August 1983 (1983-08-04) page 5, paragraph 2 -page 6, paragraph 3 page 8, paragraph 2 -page 9, paragraph 2; examples 1,5 claims 1,4	1,3,9,10
X	DE 19 30 225 A (PROGIL) 19 February 1970 (1970-02-19) cited in the application page 3, paragraph 13 -page 4, paragraph 2; examples 1A,1B	1,3,5,9, 10
A	DE 29 42 964 A (BASF AG) 7 May 1981 (1981-05-07) cited in the application examples 5,6	1,5,9,10
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 2003

Date of mailing of the international search report

04/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02504

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 1 415 763 A (PROGIL) 29 October 1965 (1965-10-29) cited in the application page 1, paragraph 1 -page 2, paragraph 3 examples 2,3	1,3,9,10
A	DE 28 22 076 A (HENKEL KGAA) 29 November 1979 (1979-11-29) example 1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02504

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3203074	A	04-08-1983	DE 3203074 A1	04-08-1983
DE 1930225	A	19-02-1970	DE 1930225 A1	19-02-1970
			FR 1601410 A	24-08-1970
DE 2942964	A	07-05-1981	DE 2942964 A1	07-05-1981
			AT 2152 T	15-01-1983
			AU 6362280 A	30-04-1981
			CA 1147908 A1	14-06-1983
			DE 3061517 D1	03-02-1983
			EP 0027964 A1	06-05-1981
			JP 56067399 A	06-06-1981
FR 1415763	A	29-10-1965	NONE	
DE 2822076	A	29-11-1979	DE 2822076 A1	29-11-1979
			AR 219600 A1	29-08-1980
			BR 7903086 A	04-12-1979
			CA 1103408 A1	23-06-1981
			MX 153313 A	12-09-1986
			TR 20410 A	01-05-1981

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C14C1/06 C14C1/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 32 03 074 A (BENCKISER KNAPSACK GMBH) 4. August 1983 (1983-08-04) Seite 5, Absatz 2 -Seite 6, Absatz 3 Seite 8, Absatz 2 -Seite 9, Absatz 2; Beispiele 1,5 Ansprüche 1,4	1,3,9,10
X	DE 19 30 225 A (PROGIL) 19. Februar 1970 (1970-02-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Absatz 3 -Seite 4, Absatz 2; Beispiele 1A,1B	1,3,5,9, 10
A	DE 29 42 964 A (BASF AG) 7. Mai 1981 (1981-05-07) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 5,6	1,5,9,10
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 1 415 763 A (PROGIL) 29. Oktober 1965 (1965-10-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 -Seite 2, Absatz 3 Beispiele 2,3 ---	1,3,9,10
A	DE 28 22 076 A (HENKEL KGAA) 29. November 1979 (1979-11-29) Beispiel 1 -----	1-10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3203074 A	04-08-1983	DE 3203074 A1	04-08-1983
DE 1930225 A	19-02-1970	DE 1930225 A1	19-02-1970
		FR 1601410 A	24-08-1970
DE 2942964 A	07-05-1981	DE 2942964 A1	07-05-1981
		AT 2152 T	15-01-1983
		AU 6362280 A	30-04-1981
		CA 1147908 A1	14-06-1983
		DE 3061517 D1	03-02-1983
		EP 0027964 A1	06-05-1981
		JP 56067399 A	06-06-1981
FR 1415763 A	29-10-1965	KEINE	
DE 2822076 A	29-11-1979	DE 2822076 A1	29-11-1979
		AR 219600 A1	29-08-1980
		BR 7903086 A	04-12-1979
		CA 1103408 A1	23-06-1981
		MX 153313 A	12-09-1986
		TR 20410 A	01-05-1981